

No translation

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-281521

(43) Date of publication of application: 12.12.1991

(51)Int.Cl. -

C08G 59/40

COSG 59/18

C08G 59/62

(21)Application number : 02-078725

(71) Applicant: MITSUBISHI PETROCHEM CO

LTD

(22)Date of filing:

29.03.1990

(72)Inventor: KANAYAMA KAORU

ONUMA YOSHINOBU

(54) LIQUID CURABLE RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition suitable as an electrical insulating material for impregnation, etc., providing a cured material having excellent heat resistance, comprising a polymaleimide compound, liquid alkenylphenol compound, polyepoxy compound and a specific liquid polymerizable saturated compound.

CONSTITUTION: The objective compound comprising (A) 100 pts.wt. polymaleimide compound (e.g. N,N'-ethylenebismaleimide) containing at least two maleimide groups in one molecule, (B) preferably 30-180 pts.wt. alkenyl group-containing alkenylphenol compound which is liquid at 20°C, (C) preferably 10-200 pts.wt. polyepoxy compound (e.g. diglycidyl ether of bisphenol A) containing at least two epoxy groups in one molecule and having ≤1,000 average molecular weight and (D) preferably 40-400 pts.wt. polymerizable saturated compound liquid at 20°C, containing allyl ester, (meth)acryl and/or vinyl bonded to aromatic ring in one molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

```
ΑN
     1992:195575 CAPLUS
DN
     116:195575
     Entered STN: 16 May 1992
ED .
     Curable, liquid, unsaturated polymer impregnation compositions
TI
     Kanayama, Kaoru; Onuma, Yoshinobu
IN
PA
     Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Japan
SO
     Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
     CODEN: JKXXAF
DT
     Patent
     Japanese
LΑ
IC
     ICM C08G059-40
     ICS C08G059-18; C08G059-62
CC
     37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
FAN.CNT 1
     PATENT NO.
                           KIND
                                   DATE
                                                                          DATE
                                                APPLICATION NO.
                           _ _ _ _
                                   19911212
                                                JP 1990-78725
                                                                          19900329 <--
     JP 03281521
                            Α
PRAI JP 1990-78725
                                   19900329
CLASS
                  CLASS PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
 PATENT NO.
                  ----
                          _______
                  ICM
                          C08G059-40
 JP 03281521
                  ICS
                          C08G059-18; C08G059-62
                  IPCI
                          C08G0059-40 [ICM,5]; C08G0059-18 [ICS,5]; C08G0059-62
                           [ICS,5]; C08G0059-00 [ICS,5,C*]
                          C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-18 [I,A]; C08G0059-40 [I,A]; C08G0059-62 [I,A]
                  IPCR
     MARPAT 116:195575
OS
     The title storage-stable compns., giving cured products with good heat
AB
     resistance, comprise (A) polymaleimide compds., (B) liquid (at 20°)
     phenols bearing >1 alkenyl groups, (C) polyepoxy compds. with average mol.
weight
     <1000, and (D) liquid unsatd. comonomers as diluents. A liquid comprising
     N, N'-(4,4'-diphenylmethane) bismaleimide 90, 0,0'-diallylbisphenol A 80,
    bisphenol A diglycidyl ether 90, bisphenol A dioxydiethylene glycol ether dimethacrylate (I) 120, and Ph3PO4 0.5 part had viscosity (measured at 40°) 4800 and 7200 cP, initially and after 1 day at 60°,
     resp., and gave cured products [by 0.5 part dicumyl peroxide (II) at 150^{\circ} for 5 h] with heat distortion temperature 177^{\circ} and decomposition
     initiation temperature 402°, vs. 31,000, >100,000, 142, and 390, resp.,
     in the absence of I and II.
     lig impregnantion acrylic epoxy resin; reactive diluent acrylic epoxy
st
     resin; bismaleimide acrylic epoxy resin liq; storage stable acrylic epoxy
     resin; heat resistant acrylic epoxy impregnant
IT
     Impregnation
         (acrylic epoxy resins for, liquid, storage-stable and heat-resistant)
IT
     Heat-resistant materials
         (liquid acrylic epoxy resins as, storage-stable)
IT
     Epoxy resins, compounds
     RL: USES (Uses)
         (acrylates, polymers, with allylphenols and bismaleimides, impregnants,
        liquid, storage-stable and heat-resistant)
                                    141087-37-8
IT
     141087-35-6
                     141087-36-7
                                                    141087-38-9
                                                                   141087-39-0
     141087-40-3
                     141087-41-4
                                    141087-42-5
     RL: USES (Uses)
         (impregnants, liquid, storage-stable and heat-resistant)
```

DERWENT-ACC-NO:

1992-036158

DERWENT-WEEK:

199205

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Liq. curing resin compsn. for electrical insulation comprises poly:maleimide cpd., alkenyl-phenol cpd.,
polyepoxy cpd. and polymerisable unsatd. cpd.

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD[MITP]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0078725 (March 29, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE PAGES MAIN-IPC

JP 03281521 A December 12, 1991 N/A 000 N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO APPL-DESCRIPTOR APPL-NO APPL-DATE

JP 03281521A N/A 1990JP-0078725 March 29, 1990

INT-CL (IPC): C08G059/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03281521A

BASIC-ABSTRACT:

Resin compsn. giving heat resistant cured prod. contains components (A), (B), (C) and (D):

- (A) = polymaleimide cpd. with at least two maleimido gps. in one mol.
- (B) = alkenylphenol cpd, liq. at 20 deg C, and having at least one alkenyl gp. in one mol.
- (C) = poly-epoxy cpd. having at least two epoxy gps. in one mol. and average mol. wt. of up to 1,000.
- (D)=polymerisable unsatd. cpd, liq. at 20 deg C, having at least one gp. selected from allylester, acryl, methacryl and vinyl gp. connected to aromatic ring in one mol.

USE/ADVANTAGE - The compsn. is used as electric insulating material for impregnation etc. It is liq. in normal temp. range and has superior workability and shelf stability.

In an example 90 Pts.wt. of N,N'-(4,4'-diphenylmethane) bismaleimide, 80 pts.wt. of o,o'-diallylbisphenol A, 90 pts.wt. of 'Epicoat 825' (RTM: bisphenol A diglycidylether), 120 pts.wt. of bisphenol A dioxydiethylenglycol dimethacrylate and 0.5 pts.wt. of triphenylphosphine were agitated together at 100 deg C for 30 min, so that homogeneous soln. was obtd. To the soln. cooled to 80 deg C, 0.2 pts.wt. of dicumyl peroxide was added, mixed together, cast in a mould and heated at 150 deg C for 5 hrs. and 200 deg C for 5 hrs, so cured prod. was obtd.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: LIQUID CURE RESIN COMPOSITION ELECTRIC INSULATE COMPRISE POLY

MALEIMIDE COMPOUND ALKENYL PHENOL COMPOUND POLYEPOXIDE COMPOUND

POLYMERISE UNSATURATED COMPOUND

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-281521

⑤Int. Cl. ⁵ 識別記号 庁内整理番号 C 08 G 59/40 NK G 8416-4 J 59/18 NK E 8416-4 J 59/62 NJ F 8416-4 J ❸公開 平成3年(1991)12月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

SA発明の名称 液状の硬化性樹脂組成物

②特 願 平2-78725

20出 頭 平2(1990)3月29日

@発 明 者 金 山 薫 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会 社筑波総合研究所内

网発 明 者 大 沼 吉 信 茨城県福敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会

社筑波総合研究所内

②出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

個代 理 人 弁理士 中谷 守也

状の電合性不飽和化合物

- / 発明の名称 液状の硬化性樹脂組成物
- 2 特許請求の範囲
 - (/) 下記の(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を含有してなる耐熱性硬化物を与える液状の硬化性樹脂組成物。
 - (A) 成分: /分子中に少なくとも2個のマレイミド基を有するポリマレイミド 化合物
 - (B) 成分: /分子中に/個以上のアルケニル 券を有する 20 ℃で液状のアルケ ニルフェノール化合物
 - (C) 成分: /分子中に少なくとも2個のエポャン芸を有し、平均分子量が

/000以下のポリエポキシ化合物

(D) 成分: /分子中ドアリルエステル基、ア クリル基、メタクリル基及び芳香 環に結合したビニル基から選ばれ る基を/像以上有する20でで液 (2) (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び(D) 成分の配合割合が、(A) 成分 100 重量部に対し(B) 成分が30~180 重量部、(C) 成分が 10~200 重量部、(D) 成分が40~400重量部である請求項 1 に記載の液状の硬化性樹脂組成物。

(産業上の利用分野)

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐熱性に優れた硬化物を与えるマレイミド化合物を含有する液状の硬化性樹脂組成物に関し、特に含受用電気絶縁材料等として使用するのに適するものである。

(従来技術)

電気機器の小型高性能化、高信額性化の要求 に作ない、いわゆる電気機器用の絶縁材料も、 高温にかける化学的安定性や物理的信額性が要求されるようになつた。特に、車額用やモーター用の絶縁材料には、苛酷な温度条件下でも所要の絶線機能を充分に果すことのできる無溶剤 別の耐能性樹脂が重要視されるようになつた。 従来、電気機器用の含浸色機樹脂として広く 使用されているエポキシ樹脂は、低粘度で作業 性がよく、ガラスクロスやマイカなどの絶機業 材との親和性にも優れているが、耐熱性が低く てP種(最高使用温度 / 55 ℃)が限度である欠 点があつた。

また、エポキシ樹、脂とポリイミドとの組成物 も提案されたが(特開昭 64 - 79216 号公報) 、この樹脂組成物は耐熱性がエポキシ樹脂単独

以下のポリエポキシ化合物

(D) 成分: /分子中にアリルエステル基、ア クリル基、メタクリル基及び芳香 環に結合したビニル基から選ばれ る基を / 個以上有する 20 でで液 状の電合性不飽和化合物

本発明における (A) 成分のポリマレイミド化合物としては、下記の (I) ~ (iii) の化合物があげられる。

(1) ピスマレイミド化合物:

その具体例としては、N,N'ーエナレンピスマレイミド、N,N'ーヘキサメナレンピスマレイミド、N,N'ーmーフエニレンピスマレイミド、N,N'ーpーフエニレンピスマレイミド、N,N'ー(44'ージフエニルメタン) ピスマレイミド、N,N'ーメチレンピス(3 ークロロェローフエニレン) ピスマレイミド、N,N'ー(44'ージフエニルエン) ピスマレイミド、N,N'ー(44'ージフクロヘキンルレイミド、N,N'ー(44'ージフクロヘキンル

のものと較べて多少向上するが、その向上の程 度は充分でない。

(発明の課題)

本発明は、貯蔵時の増粘や結晶化を起さず、 耐熱性に優れた硬化物を与えることのできる液 状の硬化性樹脂組成物を提供しよりとするもの である。

(課題の解決手段)

本発明の液状の硬化性樹脂組成物は、下記の(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を含有してなる耐熱性に優れた硬化物を与える樹脂組成物である。

- (A) 成分: /分子中に少なくとも2個のマレイミド基を有するポリマレイミド 化合物
- (B) 成分: /分子中ド/領以上のアルケニル 基を有する 20 C で被状のアルケ ニルフェノール化合物
- (C) 成分: /分子中に少なくとも2個のエポ キシ基を有し、平均分子量が1000

(量) 下記一般式で示されるより (N - フェニルメテレン) マレイミド:

丈中、豆は0~3の数である。

(ii) 下記の一般式で示されるポリマレイミド 化合物(特別超39-12931号公報参照)。

ルノポラック樹脂、 ハハノートリス (ヒドロキ ジフェニル) メタン、 ハハヨートリス (ヒドロ キシフェニル) ブロパンなどがあげられる。

本発明にかける (C) 成分のポリエポキシ化合 物としては、たとえばピスフエノールAのジグ リシジルエーテル(その市販品としては、たと えば油化シェルエポキシ株式会社商品名 エビ コート827、同828、同834、同836 があ る。)、ピスフエノールPのジグリンジルエー テル、プロム化ピスフエノールAのジグリンジ ルエーテル、エポキン化フエノールノポラック 、フタル散又はヘキサヒドロフタル酸などとエ ピクロルヒドリンとから得られるグリンジルエ ステル化合物、アミノフエノールやジアミノジ フェニルメタンなどの芳香族アミンとエピクロ ルヒドリンとから待られるエポキン樹脂、ジン クロペンタジェンなどと過酢酸とから得られる 環式脂肪族エポキシ樹脂、ルチープタンジオー ルジグリシジルエーテル、んらーヘキサンジオ ールジグリンジルエーテルなどがあげられる。

式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数 /~4のアルキル基又は炭素数/~4のアルコ キシ基を示す。

本発明における (B)成分の 20 じで液状のア ルケニルフエノール化合物としては、フエ!-ル性水根基を少なくとも!個有するフエノール 系化合物とアルケニルヘライドとをアルカリ金 属水硬化物及び反応溶媒の存在下で反応させる 自体公知の方法でアルケニルフエノールエーテ ルを製造し、得られたアルケニルハライドを /50~250 ℃の高温で熱処理してクライゼン 転移を起させる公知の方法で製造することがで きる。その製造反応において用いられるフェノ ール性水康基を少なくとも!個有する化合物と しては、たとえばフェノール、クレゾール、 tert ープテルフエノール、キグレノール、2 ー プチルー4 ーメチルフエノール 、 p ーフエニル フエノール、ピスフエノールA、ピスフエノー ルP·、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテ コール、フエノールノポラック樹脂、クレゾー

本発明における (D) 成分の 20 でで被状の重合性不飽和化合物としては、下記の (I) ~ (III) の化合物があげられる。

(1) アリルエステル類:

その具体例としては、たとえばジアリルフォ レート、トリアリルトリメリテート、ジアリル ヘキサヒドロフタレートなどがあげられる。

(前) (メタ)アクリレート系化合物類:

その具体例としては、たとえばメテル(メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、エトキシエトキシエテル (メタ) アクリレート、パダーブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンテルグリコールジ (メ メタ) アクリレート、ジエテレングリ、コールジ (メタ) アクリレート、(メタ) アクロイロキシ エテルサクシネート、トリメテロールブロペン トリ(メタ) アクリレート、ユーヒドロキシー コートリプロビル (メタ) アクリレート、ユー ヒドロキシー3 ーフエノキシブロビル (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ)アクリレート、 ジベンタエリスリトール ヘキサ(メタ)アクリレート、ピスジエテレン グリコールフォレート (メタ) アクリレート、 ピスフエノールア ジオキンジエチレングリコー ルのジ(メタ)アクリレート、ピスフエノール P ジオキシブロビレングリコールのジ(メタ) アクリレート、ピスフエノールAジオキシジエ ナレングリコールのジ(メタ)アクリレート、 ビスフェノールア 型エポキジジ(メタ)アクリ レート、ピスフエノールA型エポキンジ(メタ) アクリレート、ユーヒドロキシエテルアクリ ロイルホスフエート、ピス(ユーヒドロキシエ ナルアクリロイル)ホスフエート、ユーヒドロ キシエテルアクリロイルエテルホスフエート、 二塩苦酸又はその酸無水物類とジオール類とア クリル酸又はメタクリル酸とを反応させて得ら れるポリエステル(メタ)アクリレート、ジイ ソシアネート類とジオール類とアクリル酸又は メタクリル酸とを反応させて得られるウレタン (メメ) アクリレートなどがあげられる。なか、 本明細書に記載の「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートとメタアクリレートとの総称である。

(ii) 芳香族ピニル化合物類:

その具体例としては、たとえばステレン、α ーメテルステレン、 ジビニルベンゼン、ビニル トルエンなどがあげられる。

分の割合が多くなりすぎると硬化物の耐熱性が 悪くなるし、逆に少なすぎると硬化物が脆弱に なる。

そして一般に、 (A) ~ (D) の各成分の配合割合は、 (A) 成分 100 重量部に対して、(B) 成分が30~180 重量部、 (C) 成分が10~200 重量部、 (D) 成分が40~400 重量部の範囲内とするのが好ましい。

本発明の樹脂組成物には、多要に応じて重合 促進の目的でラジカル開始剤を抵加することが できる。その開始剤としては、たとえば過酸化 ベンゾイル、ジイソプロピルペーオキシカー ポ ネート、ラウロイルペーオキサイド、 ジクミル パーオキサイド、 1 ー ブテルペーオキシピ バ ートなどの過酸 化物、 スピーアゾピス(2 ー メテルブテロニトリル カどのアゾ化合物があげられる。

さらに、本発明の樹脂組成物には、必要に応 じて、(A)成分及び(B)成分とその硬化剤とし ての(C)成分との反応を促進せしめる触媒を葯 加することができる。その性欲としては、たと えばトリーロープテルアミン、トリス(ジメテ ルアミノメテル)フエノールなどの三級アミン 類、それら三級アミン類の塩類、ユーメテルイ ミダゾール、ユーエテルーサーメテルイミダゾ ールなどのイミダゾール類、トリフエニルホス フィン、トリーロープテルホスフィンなどのホ スフィン系誘導体等があげられる。

本発明の樹脂組成物の調製は、(A)成分、(B) 成分、(C)成分及び(D)成分等を加熱溶融し混合して均一な組成物になるように混合する方法 により行なわれる。

本発明の樹脂組成物は、適当な温度、たとたば 100~250 での温度で 1~20時間加熱すれば容易に硬化し、耐熱性に優れた硬化物とな

(実施例等)

以下に、実施例及び比較例をあげてさらに辞述する。

実施例 /

特開平3-281521 (5)

N,N'-(4 4'- ジフエニルメタン) ピスマレイミド 9 0 重量部、 o, o'ージアリルピスフエノール A 8 0 重量部、 ピスフエノール A のジグリンジルエーテル (油化シエルエポキシ株会社商品名 エピコート 8 2 5) 9 0 重量部、 ピスフエノール A のジオキンジエテレングリコールエーテルのジメタクリレート / 20 重量部、及びトリフエニルホスフィンの5 重量部を温度 / 00 でで 3 0 分間 機件、混合して 均一 な 溶液 とした。

次いで、温度を 8 0 でまで下げ、 ジクミルバーオキサイドの 2 9 を加えて携搾したのち、 金属型内に流し込み、 / 5 0 でで 5 時間、次いで 2 0 0 でで 5 時間 加熱して硬化させ、 縦 / 2 7 mm 、 横 / 2 7 mm 、厚さ 6 4 mm の硬化物を得た。 との硬化物の物性を表 / に示す。

実施例2~8

比較例 /

表!に示す各ポリマレイミド化合物、 アルケニルフェノール化合物、 ポリエポキン化合物、

及び重合性不飽和化合物をそれぞれ用い、その ほかは実施例/と同様にして各便化性樹脂組成 物を調製し、その各組成物を同様にして硬化さ せた。

その各硬化物の物性を扱くに示す。

以下氽白

菱		

	91	実施例 /	突迹例 2	実施例3	実施例4	実施例が	実施例も	実施例 7	突施例8	比較例 /
樹脂組成物 (重量部)	ポリマレイミド化合物 (配合量)	DDM-BMI (90)	(同左)	(河左)	MED-BMI (//0)	(阿左)	DDM-BMI (90)	(同左)	MED-BMI (//0)	DDM-BMI (90)
	アルケニルフエノール化合物 (兄 合 量)	DABA (80)	(河 左)	(同左)	(同左)	(何 左)	(阿左)	(同 左)	DABP (70)	DABA (80)
	ポリエポキシ化合物 (配合量)	E-825 (90)	E-807 (85)	E-825 (90)	(同 左)	(同 左)	YX-# (50)	E-190 (80)	E-807 (85)	E-825 (90)
	重合性不飽和化合物 (配合量)	BPAM (/20)	(同 左)	BPAA (/20)	BPAM(80)	BPAM(80) TAT*(20)	BPAM (120)	B P A M (90)	BPFA (/20)	. –
	執 鉄 (配合量)	DCP (0.2)	(同 左)	(河 左)	Z (0.23)	1(呼 左)	DCP (0.17)	DCP (0./7)	016	TPP ¹⁴ (0.5)
樹脂組成物の物性	***** (40℃, cps)	4.800	4,200	5,500	3,400	4,000	4,100	2,600	4,300	31.000
	60 ピセ/日保存したもの 外 観 お 度 17 (40 C, cps)	均 赤 褐色 7.200	(同 左) 7.000	(同 左) 7.500	(同 左) 3,500	(同 左) 4,200	· (同 左) 7.100	(同 左) 2900	(司 左) 7.000	(同 左) >/0万
	*18 硬化樹脂の熱変形温度(C)	177	164	148	169	/72	193	181	/35	142
	で 使化樹脂の熱分等開始強度 (で)	402	400	411	419	420	399	396	409	390

表/の注:

ノ・・・ N , N'ー (4 4'ージフェニルメタン)ピスマレイミド

・2・・・N,N'-(3,3'-ジェチルー5,5'-ジメチルー4,4'-ジフエニルメタン) ビスマレイミド

• 3 · · · o , o' — > T リルピスフエノール A

• 4 · · · ○ , ○ · 一シアリルピスフエノール P

• 5 · · · YSE 社商品名、ビスフエノールAの ジグリ シジルエーテル

6 · · · YSE 社商品名、ピスフェノールFのジグリンジルエーテル

ク・・・YSE 社商品名、三官館グリンジル アミン型エポキン化合物

8 ・・・ YSB 社商品名、グリンジルエステル型エポキン化合物

・9・・・ビスフエノールAシオキンジエテレ ングリコールのジメタクリレート

•/0··· ピスフエノールA ジオキンジエチレ ングリコールのジアクリレート •//・・・トリアルトリメリテート

・/2・・・ ピスフエノールドジオキンジエテレ ングリコールのジアクリレート

*/3・・・ジクミルパーオキサイド

• 14・・・トリフエニルホスフイン

•/5・・・日本油脂株式会社商品名、リーブチ ルパーオキシペンゾエート

. * / 6 · · · 四国化成株式会社商品名、 2 ー ゥン デシルーイミダゾール

• /7 · · · · B型粘度計

*/8 ... ASTM D-648 KIS

*19・・・ 熱天秤、空気中でリので/分で昇進

(発明の効果)

本発明の液状の硬化性樹脂組成物は、液状で作業性及び保存安定性に優れ、かつ耐熱性に優れた硬化物を与える。

等許出額人 三菱油化株式会社